

EPOXY RESIN COMPOSITION AND COATING MATERIAL

Patent number: JP2000327744
Publication date: 2000-11-28
Inventor: KAWAGUCHI KENICHI; KOJIMA YASUSHI;
KUZUHARA TORU
Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: C08G59/14; C08L63/00; C09D5/08; C09D7/12;
C09D163/00
- european:
Application number: JP19990144730 19990525
Priority number(s): JP19990144730 19990525

Abstract of JP2000327744

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin composition excellent in corrosion resistance, water resistance and dryability, and also excellent in solubility to organic solvents consisting mainly of aliphatic hydrocarbons, and suitable as a rustproofing/corrosionproofing coating materials, and to obtain a coating material excellent in corrosion resistance, water resistance and dryability, and also excellent in environmental protection, therefore suitable for rustproofing/ corrosionproofing use.

SOLUTION: This resin composition is such one that resins are dissolved or dispersed in an organic solvent predominant in an aliphatic hydrocarbon, comprising (A) an modified epoxy resin prepared by reaction of a material comprising a bisphenol-type epoxy resin, an alkanolamine and a fatty acid, (B) a resin soluble to an organic solvent and serving as a dispersion stabilizer for the component C, and (C) resin particles dispersed in the above organic solvent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327744

(P2000-327744A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000.11.28)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 59/14		C 0 8 G 59/14	4 J 0 0 2
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A 4 J 0 3 6
C 0 9 D 5/08		C 0 9 D 5/08	4 J 0 3 8
7/12		7/12	Z
163/00		163/00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-144730

(22) 出願日 平成11年5月25日 (1999.5.25)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 川口 健一

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(72) 発明者 小島 靖

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立

化成工業株式会社鹿島工場内

(74) 代理人 100071559

弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び塗料

(57) 【要約】

【課題】 耐食性、耐水性、乾燥性に優れ、また脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒に対する溶解性に優れた、防錆、防食塗料に好適なエポキシ樹脂組成物及び耐食性、耐水性、乾燥性に優れ、環境性にも優れた、防錆、防食用に好適な塗料を提供する。

【解決手段】 脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒中に、樹脂が溶解又は分散してなる樹脂組成物であって、(A) ビスフェノール型エポキシ樹脂、アルカノールアミン及び脂肪酸を含む材料を反応させて得られる変性エポキシ樹脂、(B) 前記有機溶媒に可溶であり

(C) 成分の分散安定剤である樹脂及び (C) 前記有機溶媒中に分散している分散樹脂粒子を含有してなるエポキシ樹脂組成物並びにこのエポキシ樹脂組成物を含有してなる塗料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒中に、樹脂が溶解又は分散してなる樹脂組成物であって、(A)ビスフェノール型エポキシ樹脂、アルカノールアミン及び脂肪酸を含む材料を反応させて得られる変性エポキシ樹脂、(B)前記有機溶媒に可溶であり

(C)成分の分散安定剤である樹脂及び(C)前記有機溶媒中に分散している分散樹脂粒子を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 (A)成分が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、アルカノールアミン、脂肪酸及びイソシアネートを反応させて得られるものである請求項1記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1又は2記載のエポキシ樹脂組成物を含有してなる塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、建築材料の下塗り用防錆・防食塗料等として有用な、脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒を含む、非水分散型樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物及びこれを用いた塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】汎用金属製品の防錆・防食を目的として、一般的に乾性油・半乾性油変性アルキド樹脂が防錆・防食塗料に用いられているが、耐食性・耐水性が不十分であった。耐食性・耐水性の向上を目的に今までにフェノール樹脂変性やエポキシ樹脂変性による改質が行われてきたが、未だ耐食性・耐水性は不十分であり改良の要求は強い。

【0003】一方、高分子量エポキシ樹脂を使用した防錆・防食塗料が一部出回っており、優れた耐食性・耐水性を示し、これらの高分子量エポキシ樹脂は、優れた塗膜性能を得るために各種材料による変性や高分子量化が行われている。これらの高分子量エポキシ樹脂は、各種材料による変性、高分子量化等により希釈シンナー、特に、脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒に対する溶解性が低下し、ある一定の組成に組み合わせられた特別なシンナーでなければ溶解せず作業性等に問題がある。

【0004】また、近年、環境等の問題から、塗料の分野でも脱塩素化、重金属フリー化、VOCの削減、塗装環境の危険性低減への技術開発などが取り組まれており、脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒を使用する等の、塗料の弱溶剤化も進んでいる。脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒を用いた塗料は、塗装時における強い溶剤臭と皮膚への刺激が緩和されると共に、引火の危険性も軽減するので塗装環境に優しい。

【0005】そこで、脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒に可溶にするため、一液型エポキシ樹脂の中で、エポキシ樹脂のエポキシ基に不飽和結合を有する脂肪酸を付加反応させた脂肪酸変性エポキシ樹脂が上市されて

いる。これらの脂肪酸変性エポキシ樹脂の製造に使用される不飽和脂肪酸は、大豆油やアマニ油等の乾性油から誘導される脂肪酸であり、脂肪酸が長鎖のアルキル鎖のため変性された脂肪酸変性エポキシ樹脂は脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒に対する溶解性がよい。

【0006】しかし、これらの脂肪酸変性エポキシ樹脂は、脂肪酸を付加反応によりエポキシ基に導入するため、溶解性を得るためにある程度以上の脂肪酸量を変性しようとする、エポキシ樹脂の分子量が制限される。そこで、樹脂分子量の調整のため、イソシアネート類により高分子量化されることが考えられるが、得られる樹脂は、耐食性、耐水性等が劣る。また、脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒では、一般的に溶剤の揮発性が低いために乾燥性が劣るという欠点を有している。以上のように脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒を用いた場合、乾燥性、塗膜特性のバランスが困難であり、いまだ満足すべきものは得られていなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐食性、耐水性、乾燥性に優れ、また脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒に対する溶解性に優れた、防錆、防食塗料に好適なエポキシ樹脂組成物を提供するものである。また本発明は、耐食性、耐水性、乾燥性に優れ、環境性にも優れた、防錆、防食用に好適な塗料を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)、(2)及び(3)に関するものである。

(1)脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒中に、樹脂が溶解又は分散してなる樹脂組成物であって、(A)ビスフェノール型エポキシ樹脂、アルカノールアミン及び脂肪酸を含む材料を反応させて得られる変性エポキシ樹脂、(B)前記有機溶媒に可溶であり(C)成分の分散安定剤である樹脂及び(C)前記有機溶媒中に分散している分散樹脂粒子を含有してなるエポキシ樹脂組成物。

【0009】(2)(A)成分が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、アルカノールアミン、脂肪酸及びイソシアネートを反応させて得られるものである前記(1)記載のエポキシ樹脂組成物。

(3)前記(1)又は(2)記載のエポキシ樹脂組成物を含有してなる塗料。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)成分の変性エポキシ樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、アルカノールアミン及び脂肪酸を含む材料を反応させて得られる。前記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、ビスフェノール類とエピクロルヒドリンを混合し触媒の存在下で加熱しこれにより付加反応させて得ることができる。ビスフェノール類としては、例えば2,2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)等が挙げられる。また触媒としては、例えば水酸化アルカリ等が挙げられ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0011】前記ビスフェノール型エポキシ樹脂は市販品を利用することもでき、その具体例としては、エピコート828、エピコート1001、エピコート1004、エピコート1007、エピコート1009(いずれも、シェルケミカル社製、商品名)、エポミックR140、R301、R304、R307、R309(いずれも三井化学(株)製、商品名)等が挙げられる。前記ビスフェノール型エポキシ樹脂は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0012】ビスフェノール型エポキシ樹脂のエポキシ当量は、100~30,000であることが好ましく、100~10,000であることがより好ましく、150~5,000であることがさらに好ましい。このエポキシ当量が100未満であると変性後の樹脂分子量が低くなり得られる塗膜の乾燥性や耐食性が劣る傾向にあり、30,000を越えると溶剤溶解性や塗膜の付着性が劣る傾向にある。

【0013】前記アルカノールアミンとしては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジ-2-ヒドロキシブチルアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ベンジルエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられ、これらは一種で又は二種以上で使用される。

【0014】アルカノールアミンの配合量は、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂100重量部に対して1~100重量部であることが好ましく、1~50重量部であることがより好ましい。この配合量が1重量部未満であると耐食性・付着性が低下する傾向にあり、100重量部を越えると耐水性や溶剤溶解性が劣る傾向にある。

【0015】脂肪酸としては、乾性油又は半乾性油から誘導せしめる脂肪酸及び合成脂肪酸が挙げられ、例えば、桐油、大豆油、アマニ油、ヒマシ油、脱水ヒマシ油、サフラワー油、綿実油等から得られる脂肪酸、合成により得られるパーサチック酸(シェルケミカル社製、商品名)等が挙げられる。脂肪酸としては、乾性油又は半乾性油から誘導せしめる脂肪酸が、常温硬化性を付与できるので好ましいが、不乾性油から誘導せしめる脂肪酸を使用してもよい。脂肪酸は一種又は二種以上使用される。

【0016】脂肪酸の配合量は、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂100重量部に対して40~300重量部であることが好ましく、50~200重量部であることがより好ましく、60~100であることがさらに好ましい。この配合量が40重量部未満であると耐水性や溶

剤溶解性が低下する傾向にあり、300重量部を越えると耐食性や乾燥性が劣る傾向にある。

【0017】本発明に用いられる(A)成分の変性エポキシ樹脂は、前記の材料を必須として反応させて得られるが、さらに変性エポキシ樹脂を高分子量化して、変性エポキシ樹脂の乾燥性、耐水性を向上させるために、イソシアネートを反応させることが好ましい。イソシアネートとしては、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート等が挙げられ、具体的には例えば、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,6-ジイソシアネート、1,3-(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。これらは一種又は二種以上使用される。

【0018】イソシアネートの配合量は、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂、アルカノールアミン及び脂肪酸の合計100重量部に対して0~50重量部であることが好ましく、0.01~10重量部であることがより好ましい。この配合量が50重量部を越えると付着性や溶剤溶解性が低下する傾向にある。

【0019】本発明の変性エポキシ樹脂は、前記各成分を反応させてなるものである。反応は、公知の方法により行うことができる。例えば、各成分を混合し、50~250℃、1~24時間加熱することにより付加、縮合反応を行うことができる。この反応はキシレン等の、各材料成分と反応しない有機溶剤中で行なってもよい。また、反応は、各成分を同時に混合して反応させてもよく、また、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂とアルカノールアミンを反応させたのち、脂肪酸を反応させ、次にイソシアネートを添加し反応させるように段階を追って反応させてもよい。

【0020】反応に用いる有機溶媒としては、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルプロピレングリコールアセテート等が挙げられる。これらの有機溶媒は、一種又は二種以上組み合わせ使用される。また、前記有機溶媒の使用量は特に制限されるものではないが、樹脂固形分100重量部に対して20~300重量部であることが好ましい。また溶解性向上のため、反応時にブタノール等のアルコールを用いてもよい。得られた変性エポキシ樹脂の溶媒を、最終的に脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒に置換する場合は、反応後脱溶により置換することが出来る。

【0021】本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、前記変性エポキシ樹脂(A)とともに、(B)脂肪族炭化

水素を主成分とする有機溶媒前記有機溶媒に可溶であり (C) 成分の分散安定剤である樹脂、(C) 前記有機溶媒中に不溶であり、有機溶媒中に分散している分散樹脂粒子を含有する。前記 (B) 及び (C) 成分は、併せて一般に非水分散型樹脂と呼ばれる。

【0022】この非水分散型樹脂は、本発明に用いられる脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒に可溶な樹脂を分散安定剤として、その存在下に、不飽和二重結合含有単量体を重合させて、上記溶媒に不溶な共重合体の分散樹脂粒子を製造することにより得ることができる。

【0023】ここで、(B) 前記有機溶媒に可溶な樹脂としては、該溶媒に可溶な範囲であれば、特にその種類に制限はなく、例えば、アクリル樹脂、アルキド樹脂、シリコン樹脂等を用いることができるが、(C) 成分の分散安定性が良好な点や、塗膜の乾燥性、(A) 成分の変性エポキシ樹脂と組み合わせた際の貯蔵安定性の点から、アクリル樹脂が好ましい。

【0024】本発明のエポキシ樹脂組成物において、非水分散型樹脂、即ち (B) 成分及び (C) 成分を合わせた樹脂の含有量は、変性エポキシ樹脂の乾燥性、耐食性のバランスから、(A) 成分との合計 100 重量部に対して、1~50 重量部が好ましく、5~40 重量部がより好ましく、10~30 重量部がさらに好ましい。

【0025】(B) 成分は、例えば、脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒中で、重合性不飽和単量体を溶液重合することにより得ることができる。

【0026】重合性不飽和単量体としては、例えば、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、エイコシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート等のアルキル基の炭素数が 4 以上のメタクリル酸アルキルエステル、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、エイコシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート等のアルキル基の炭素数が 4 以上のアクリル酸アルキルエステルなどを用いることが、生成する共重合体の、前記有機溶媒に対する溶解性の点から好ましい。

【0027】この他、(B) 成分が有機溶媒に溶解する範囲内において、重合性不飽和単量体成分として、前記重合性不飽和単量体以外の重合性不飽和単量体を用いることができる。

【0028】このような重合性不飽和単量体としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレートの

アルキル基の炭素数が 3 以下のメタクリル酸アルキルエステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレートのアルキル基の炭素数が 3 以下のアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸等のカルボキシル基含有重合性不飽和化合物、アクリル酸等のカルボキシル基含有重合性不飽和化合物、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等のメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類、エチレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールモノメタクリレート類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート等のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類、エチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールモノアクリレート類、ヒドロキシブチロビニルエーテル等のヒドロキシアルキルビニルエーテル類、アリルアルコール、メタリルアルコール等のアリルアルコール類、又は上記のものと、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類との付加物などが挙げられる。

【0029】その他、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有メタクリル酸エステル、グリシジルアクリレート、メチルグリシジルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルアクリレート等のエポキシ基含有アクリル酸エステル、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピルメタクリレート等のアミノ基含有メタクリル酸エステル、*N*, *N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N*, *N*-ジメチルアミノプロピルアクリレート等のアミノ基含有アクリル酸エステル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の置換スチレン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリルアミド、ヒンダードアミノ基含有メタクリル酸エステル、ヒンダードアミノ基含有アクリル酸エステル、ベンゾトリアゾール基含有メタクリル酸エステル、ベンゾトリアゾール基含有アクリル酸エステル等を併用することもできる。これらの重合性不飽和単量体は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用される。また、これら重合性不飽和単量体のほかに、アルキド樹脂をグラフトさせてもよい。

【0030】(B) 成分の製造において、前記のアルキル基の炭素数が 4 以上のメタクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が 4 以上のアクリル酸アルキルエステル及びそれ以外の重合性不飽和化合物との配合割合は、得られる (B) 成分が透明で溶解性に優れる範囲

にあればよいが、通常、アルキル基の炭素数が4以上のメタクリル酸アルキルエステル及びアルキル基の炭素数が4以上のアクリル酸アルキルエステルの配合量は、

(B)成分に使用する単量体の総量100重量部中、40重量部以上であることが好ましく、50重量部以上であることがより好ましい。この配合量が40重量部未満であると、非水分散型樹脂の分散安定性が低下する傾向にある。

【0031】この重合には重合開始剤を使用することができ、その例としては、有機過酸化物、アゾ系化合物等が挙げられる。有機過酸化物としては、イソブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、ジイソブチルパーオキシジカーボネート、2-ジエチルヘキシルパーオキシジカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等が挙げられる。

【0032】また、アゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル、ジメチルアゾジイソブチレート、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、(1-フェニルエチル)アゾジフェニルメタン、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサノカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 2, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせることができる。

【0033】重合開始剤の使用量は、得られる(B)成分の目的とする分子量により決められるものであるが、通常、合成に使用される重合性不飽和単量体の総量100重量部に対し、0.1~10.0重量部とすることが好ましい。また、必要に応じて、連鎖移動剤を用いて分子量調整をしてもよい。連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0034】また、(B)成分を溶液重合により得る際には、有機溶媒の配合量は(B)成分の材料である重合性不飽和単量体の総量100重量部に対し、25~400重量部とすることが好ましく、40~250重量部とすることが好ましい。25重量部未満であると重合中の粘度が高くなり、合成が困難になる傾向があり、得られるワニスの粘度も高くなる傾向がある。また、400重量部を超えると、得られるワニスの樹脂分濃度が低いいため、塗料化時に所望の固形分濃度に調節できなくなる傾向がある。また、重合時の反応温度は、通常、60~160℃が好ましく、反応時間は1~12時間が好ましい。

【0035】本発明における(B)成分の重量平均分子量(ゲルパーミッシュンクロマトグラフィー;GPCで測定し、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線により換算した値、以下同じ)は10,000~400,000とすることが好ましく、30,000~200,000とするのがより好ましい。この重量平均分子量が10,000未満では、非水分散液の分散安定性が低下する傾向があり、500,000を越えると樹脂が高粘度化し、実用上塗料化が困難となる傾向にある。

【0036】本発明の(C)成分である分散樹脂粒子は、脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒及び分散安定剤としての前記(B)成分の存在下で、不飽和二重結合含有単量体を重合させて得られる。分散樹脂粒子の合成において、使用される不飽和化合物としては、例えば、前述のアルキル基の炭素数が3以下のメタクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が3以下のアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸のカルボキシル基含有重合性不飽和化合物、アクリル酸のカルボキシル基含有重合性不飽和化合物、メタクリル酸ヒドロキシアリルエステル類、アクリル酸ヒドロキシアリルエステル類、エポキシ基含有メタクリル酸エステル、エポキシ基含有アクリル酸エステル、アミノ基含有メタクリル酸エステル、アミノ基含有アクリル酸エステル、スチレン、置換スチレン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、アクリルアミド、ヒンダードアミノ基含有メタクリル酸エステル、ヒンダードアミノ基含有アクリル酸エステル、ベンゾトリアゾール基含有メタクリル酸エステル、ベンゾトリアゾール基含有アクリル酸エ

ステル等が挙げられる。

【0037】また、得られる（C）成分が前記有機溶媒に分散される限りにおいて、前記アルキル基の炭素数が4以上のメタクリル酸アルキルエステル及びアルキル基の炭素数が4以上のアクリル酸アルキルエステルなどの重合性不飽和化合物を共重合成分として配合することができる。これらの重合性不飽和化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0038】（C）成分の重合に用いられる重合開始剤は、前記（B）成分の説明で例示した同様の重合開始剤を用いることができる。この使用量は、得られる非水分散型樹脂の目的とする分子量により決められるものであり、通常、0.1～10.0重量%が好ましい。また、重合時の反応温度は、通常、60～160℃が好ましく、反応時間は1～12時間が好ましい。

【0039】本発明における（B）成分と（C）成分の配合割合は、（B）成分と（C）成分の総量を100重量部として、（B）成分の配合量が5～70重量部、

（C）成分の配合量が30～95重量部となることが好ましく、（B）成分の配合量が15～60重量部、

（C）成分の配合量が40～85重量部となることがより好ましい。（C）成分の配合量が30重量部未満では、乾燥性が劣る傾向があり、95重量部を超えると非水分散型樹脂の分散安定性が劣る傾向にある。また、

（B）成分と（C）成分とをグラフト反応させたものを含んでいてもよい。

【0040】このようにして得られた非水分散型樹脂

（即ち、（B）成分と（C）成分の総和）の重量平均分子量は、10,000～400,000とすることが好ましく、30,000～200,000とするのがより好ましい。この重量平均分子量が10,000未満では、耐候性が劣る傾向にあり、500,000を越えると樹脂が高粘度化し、実用上塗料化が困難となる傾向にある。

【0041】（A）成分と（B）及び（C）成分との混合に特に制限はない。本発明のエポキシ樹脂組成物における、有機溶媒は、脂肪族炭化水素を主成分とするものである。即ち、有機溶媒の総量100重量部に対して脂

肪族炭化水素を50重量部以上含有するものであり、人体、環境への安全性といった点及び補修作業性の点から、脂肪族炭化水素を60重量部以上含有する有機溶媒がより好ましい。

【0042】脂肪族炭化水素としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の直鎖状脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘプタン等の環状脂肪族炭化水素が挙げられる。また、混合溶媒であるミネラルスピリット、ミネラルシンナー、ペトロリウムスピリット、ホワイトスピリット、ミネラルターペンも使用可能である。

【0043】脂肪族炭化水素以外の成分としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類が挙げられる。これらの脂肪族系炭化水素及び脂肪族系炭化水素以外の成分は、それぞれ、単独で又は2種類以上組み合わせ使用することができる。本発明のエポキシ樹脂組成物において、前記有機溶媒の量に特に制限はないが、通常、固形分として20～60重量%となるようにその量が調整される。

【0044】本発明のエポキシ樹脂組成物は、防錆、防食用の塗料に好適に使用される。塗料とする場合、その形態に特に制限はなく、酸化架橋による常温乾燥型塗料や、ラッカー塗料等とすることができる。

【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。部は重量部を意味する。

合成例

〔非水分散型樹脂（N-1）の製造〕攪拌装置、還流冷却器及び温度計の付いたフラスコに、ミネラルターペン50部を仕込み、窒素気流下で110℃に昇温し、下記表1の配合で示される混合液を2時間かけて滴下した。

【0046】

【表1】

表 1

材 料	配 合 量
イソブチルメタクリレート	58.5部
2-エチルヘキシルアクリレート	20部
スチレン	20部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	1部
メタクリル酸	0.5部
ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	0.2部

【0047】続いて、ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1部を加え、更に2時間保温した。そ

の後冷却し、加熱残分が約50重量%になるようにミネラルターペンを加えた。次に、上記合成に用いた装置と

同様の装置に、上記合成にて得られた樹脂溶液 80 部及びミネラルターペン 5 部を仕込み、表 2 に示す配合の混合液を 2 時間かけて滴下した。

【0048】

【表 2】

表 2

材 料	配 合 量
メチルメタクリレート	24.5 部
エチルアクリレート	24 部
スチレン	10 部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	1 部
メタクリル酸	0.5 部
t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	0.2 部

【0049】続いて、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 1 部を加え、更に 2 時間保温した後冷却し、加熱残分が約 50% となるようにミネラルターペンをういて希釈した。本合成において、重合が進行するにしたがって、樹脂溶液がしだいに白濁し、最終的には乳白色の非水分散型樹脂溶液が得られた。得られた非水分散型樹脂溶液 (N-1) の加熱残分は 50.1 重量%、粘度 2300 mPa·s (BH 型回転粘度計で 20 rpm、25℃の測定値)、重量平均分子量は 78,000 であった。

【0050】実施例 1

不活性ガス導入管を付けた 2 リットルのガラス製フラスコ中に、エボミック R140 (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、三井化学(株)製) 394 g、モノエタノールアミン 48 g、ジエタノールアミン 55 g、トルエン 124 g、n-ブタノール 64 g に混合し 110℃で粘度が飽和するまで付加反応を進め、次に亜麻仁油脂肪酸 164.5 g、大豆油脂肪酸 329 g を配合した後、フラ

スコ中のトルエン・n-ブタノールを回収しながら 200℃に昇温し、樹脂酸価 4 を終点として冷却、ミネラルターペン 960 g で希釈し、加熱残分 50% の樹脂を得た。次に、100℃に昇温し、HDI (ヘキサメチレンジイソシアネート、日本ポリウレタン(株)製) 50 g を添加し樹脂粘度が飽和したのを確認し冷却し、ここに非水分散型樹脂溶液 (N-1) を表 3 に示す量添加混合し、加熱残分 45 重量%の均一なエポキシ樹脂組成物を得た。

【0051】実施例 2～6

表 3 に示す配合に変更した以外は、実施例 2～5 は実施例 1 と同様に行った。実施例 6 は、イソシアネートを添加していない他は、実施例 1 と同様に行った。

【0052】比較例 1 及び 2

比較例 1 は、非水分散樹脂のない系で、比較例 2 は非水分散樹脂のみである。

【0053】

【表 3】

表 3

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
エポキシ 樹脂	エポミック R140	394.0	394.0	394.0	151.2	394.0	394.0	394.0	—
	エポミック E301	—	—	—	382.2	—	—	—	—
	トルエン	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0	—
アルカノールアミン	モノエタノールアミン	48.0	48.0	48.0	36.8	48.0	48.0	48.0	—
	クエタノールアミン	55.0	55.0	55.0	42.3	55.0	55.0	55.0	—
ブタノール		64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	64.0	—
脂 肪 酸	アミノ油脂脂肪酸	165.0	165.0	165.0	126.0	493.5	165.0	165.0	—
	大豆油脂脂肪酸	329.0	329.0	329.0	253.0	—	329.0	329.0	—
非水分散樹脂 N-1 (加熱残分50%)(対固形分%)		198.2 (10%)	396.4 (20%)	594.6 (30%)	198.2 (10%)	198.2 (10%)	198.2 (10%)	0	2,000
ミネラルターベン		960.0	960.0	960.0	960.0	960.0	960.0	960.0	—
イソシアネート (HDI)		21.1	21.1	21.1	21.1	21.1	—	21.1	—
合 計		2358.2	2556.5	2754.7	2358.2	2358.2	2358.2	2160.0	2,000
一 般 特 性	加 熱 残 分 (%)	45.9	44.9	46.0	45.5	45.5	46.0	45.0	50.1
	粘 度 (ガードナ)	Z5-6	Z4-5	Z5	Z4-5	Z4-5	Z5+	Z3-4	2300 mPa・S
	酸 価	1.2	1.3	1.2	1.1	1.2	1.0	1.2	—
	色 数	10	10	9-10	11	9-10	8	10	—

【0054】〔評価方法〕

塗膜特性試験：各実施例、比較例によって得られたエポキシ樹脂組成物を、下記表4の配合で塗料化し各種試験を行なった。結果を表5に示す。

【0055】

【表4】

表 4 塗 料 配 合

材 料	配 合 量
変性エポキシ樹脂 (固形分45%)	45.0重量部
タイペークR930	12.2重量部
Pタルク	18.0重量部
6% ナフテン酸ジルコニウム	0.8重量部
6% ナフテン酸コバルト	0.1重量部
ミネラルターベン	15.0重量部
合 計	95.2重量部
PWC (%)	60.0

【0056】ペイントシェーカーにより分散した塗料をシンナーでイワタカップ16秒に粘度調整し未処理鋼板にエアスプレーにより乾燥膜厚30 μ mになるように塗装し、20℃で5日乾燥後に塗膜の評価試験 (JIS K 5400に準拠) を行なった。

【0057】

【表5】

表 5 試 験 結 果

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
塗 膜 特 性	エンピツ硬さ	B	B	B	B	B	B	B	HB
	乾 燥 性 20℃(硬化) 時 間	5	3	3	5	3	6	10	2
	可とう性 (折り曲げ) (6mm)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	クラックあり
	耐 水 性 (40℃x7日) 外 観	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好	良 好
	サルトスプレイ (480h後) 錆 量	○	○	○	○	○	○	○	×
	フクレ幅	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	0-1	1-2

【0058】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、耐食性、耐水性、乾燥性に優れ、また脂肪族炭化水素を主成分とする有機溶媒に対する溶解性に優れ、可とう性等の

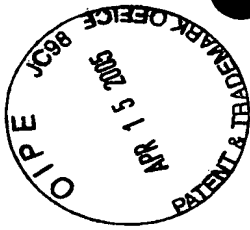
塗膜特性にも優れるので、防錆、防食塗料に好適である。また本発明の塗料は、耐食性、耐水性、乾燥性に優れ、環境性にも優れた、防錆、防食用に好適なものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 ▲葛▼原 亨

茨城県鹿島郡波崎町大字砂山五番宅 日立
化成工業株式会社鹿島工場内

Fターム(参考) 4J002 BC033 BC083 BD043 BD103
BG013 BG042 BG043 BG053
BG073 BG103 BG133 CD193
CD201 CF012 CF282 CP032
GH01
4J036 AD08 CA16 CB10 CB20 FB03
FB11 FB16 JA01 KA03
4J038 CC022 CD022 CD082 CG142
CG162 CG172 CH032 CH042
CH072 CH122 CH172 CH192
CH202 CJ132 DB222 DB351
DB381 DB391 DD122 DL032
JA02 KA06 KA09 MA02 MA07
MA09 NA03 PA07 PB05 PC02



THIS PAGE BLANK (USPTO)